

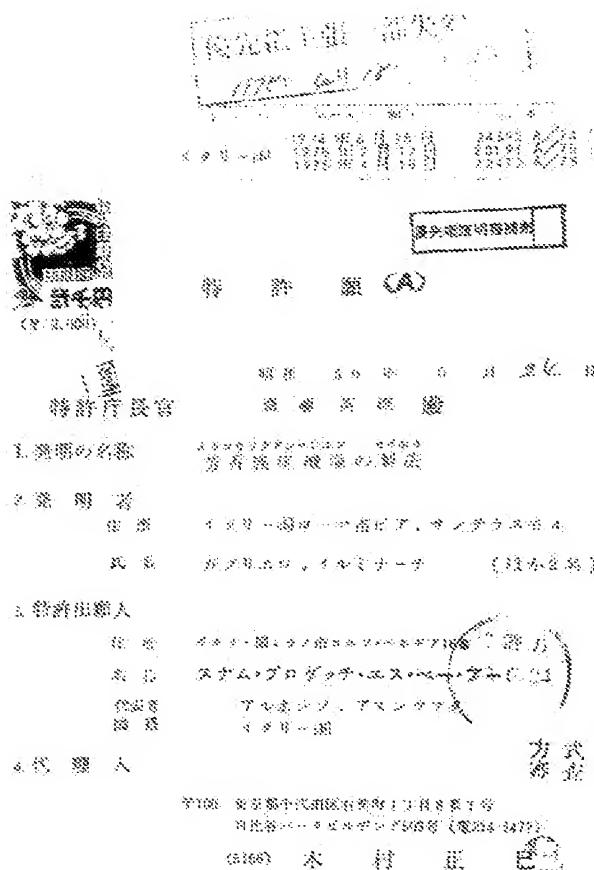
PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC CARBONATES

Publication number: JP51105032
Publication date: 1976-09-17
Inventor: GABRIELLO ILLUMINATI; UGO ROMANO; RENATO TESEI
Applicant: SNAM PROGETTI
Classification:
- international: C07C69/96; B01J27/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C67/00; C07C68/06;
C07C291/00; C07C205/42; C07C69/00; B01J27/00; B01J31/00; C07B61/00;
C07C67/00; C07C68/00; C07C201/00; C07C205/00; (IPC1-7): B01J27/08;
B01J31/02; C07C68/06; C07C69/96; C07C76/02; C07C79/22
- european: C07C68/06
Application number: JP19750077044 19750624
Priority number(s): IT19750020191 19750212; IT19750022472 19750418; IT19740024392 19740625

Abstract not available for JP51105032

Abstract of corresponding document: GB1499630

To prepare aromatic carbonates of the formula (I) in which R and R<1> have the meaning given in Patent Claim 1, or to prepare bis-methyl carbonate, or bis-ethyl carbonate, of bisphenol A, corresponding phenols or their acyl esters are reacted with equally corresponding dialkyl carbonates or aryloalkyl carbonates in the presence of Lewis acids or compounds of metals which can form Lewis acids, as catalysts. The resulting bis-methyl carbonate, or bis-ethyl carbonate, of bisphenol A is used for the preparation of polymeric carbonates of bisphenol A. Here, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate, is eliminated from the bisphenol A bis-methyl carbonate, or bis-ethyl carbonate, by heating. The novel process uses no toxic compounds, the reaction proceeds relatively rapidly, and good conversion rates and a high selectivity are achieved.



① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51 105032

②公開日 昭51.4(1976)3.17

③特願昭 50-77044

④出願日 昭50.1(1975)6.24

審査請求 未請求 (全5頁)

序内整理番号 6532 (44)

7457 43
6518 4A
7229 4A

②B 本分類

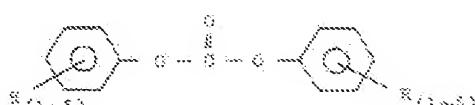
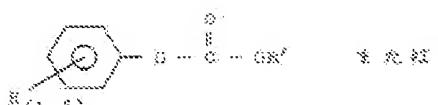
C07C 69/96
C07C 79/22
C07C 68/06
C07C 76/02
B01J 27/08
B01J 31/02

③Int.CI

被換の製法。

3.発明の詳細な説明

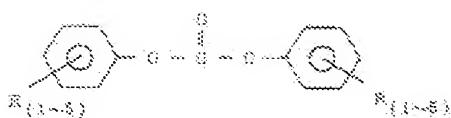
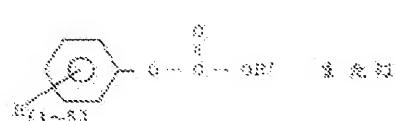
本発明は、一般式



(式中R¹はアルキル基、R²はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基およびUO₂基から選ばれる置換基である)を有する芳香族炭酸の製法に関する。

前述化合物は組成するフェノールを原料として複雑な方法に従ひてオクサンであるのがクロロホルムとの反応により生成されることを知られてゐるが、該方法では使用する原料の毒性による危険があり、副生成物として塩酸を生成する。

これに対し置換として置換の存在下、フェノ



(式中R¹はアルキル基、R²はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、UO₂基の中から選ばれる置換基である)を有する芳香族炭酸。

ールとアルキル炭酸塩との反応をめぐることも公知である。しかしながら該方法は反応率が低く、副生成物として多量のフェノールエーテルを生成する欠点がある。

芳香族炭酸は芳香族シリコン塩の製造あるいはイソクアネットの合成における中間体として使用されるため、工業的に非常に重要である。

本発明者等は、過塩素酸塩の存在下において相のフェノールあるいはアルキルメチルをアルキル炭酸塩、ジタルアルキル炭酸塩あるいはアリールアルキル炭酸塩と反応させることにより、高収率でしかも高選択性でアリールアルキル炭酸塩およびアリール炭酸塩が得られることを見出し、本発明に至つたものである。

該反応は溶媒において、溶媒を使用しなれば使用することなく、温度をしないし 250 °C、好ましくは 80 °C を以し 230 °C、圧力 0.3 ないし 100 気圧、好ましくは 80 ないし 25 気圧で行なわれる。フェノール化合物と炭酸塩とのモル比は 1.0 ないし 1.1 1.0 ないし 1.0 、好ましくは 1.0 ないし 1.0 である。

分液漏斗装置を用いて数回の操作で、溶媒を取替えた容器 250 ml のフラスコに原料および触媒を入れた。蒸発点アルコールはそのままであるいは炭素化合物として連続して蒸留される。反応は好ましくは不活性ガス雰囲気中で行なう。原料および触媒は前もって適当に脱水した。

実施例 1

純水の 400 ml の存在下で炭酸ジメチル(DMC) とフェノール(400 ml)とをモル比 DMC/Ph/触媒 = 5/1/0.05 で反応させた。反応温度は 80 °C である。アリールアルキル-DMC 共沸混合物が収率比 1.0 ないし 1.0 で蒸留された。8 時間後、フェノールの変化率は 16.8 % でフェニルスチルカーボネート(PMS) への選択性は 95 % である。フェノールの残り 1.0 % はフェノール反応物である。

実施例 2

実施例 1 と同じ条件下で触媒として TiCl₄ を使用して反応を行なつた。5 時間後、フェノールの変化率は 1.3 % で、PMS への選択性は 95 % 以上である。

ある。有効な触媒としては、ルイス酸あるいはルイス酸を生成しうる金属のまたは遷移金属の化合物、好ましくは Al₂O₃、BeCl₂、TiCl₄、TiCl₃、VOCl₃、V₂O₅、SnCl₄、ZnCl₂、SnCl₄ (或ゆえ純バッジン、アセトキシ、アルコキシ、アリールオキシである) で表められる化合物が使用できる。ルイス酸はそのままであるいは他のものを複合して使用できるが、ここでは有機分子との複合物を使用した。

本発明の方法は上記以外の芳香族酸塩体、たとえば相殺するアルキル化合物を原料として芳香族オキシ炭酸あるいは芳香族炭酸イミドを製造する場合にも使用できる。

さらに本発明の他の目的によれば、分子中に -CH₂COO-CH₂- なし式中の R は少なくとも 1 つの芳香族基を含む 2 価の基である) で表められる重合单体を含有する芳香族炭酸塩合体を製造する。該製法は前記反応の後アルキル炭酸塩を除去するだけで簡単に実施される。

使用した装置を説明するために以下に使用用装置について述べるが、これに限定されない。

実施例 3

実施例 1 と同じ条件下で触媒として TiCl₄ を使用して反応を行なつた。8 時間後、変化率は 2.3 %、PMS への選択性は 100 % であった。

実施例 4

実施例 1 と同じ条件下で触媒として TiCl₄ (イソプロピル) を使用した。8 時間後、変化率は 1.1 %、PMS への選択性は 100 % であった。

実施例 5

実施例 1 と同じ条件下で触媒として TiCl₄ を使用して反応を行なつた。14 時間後、変化率は 11.8 %、PMS への選択性は 95 % である。残りはジフェニルカーボネート (DPC) が変わつた。アリールは後留置で行なしたが、分析的には該値が求められなかつた。

実施例 6

実施例 1 と同じ条件下で触媒として VCl₃ を使用した。変化率は 1.0 %、フェニルメチルカーボネートへの選択性は 100 % であった。

実施例 7

実施例 9 の操作条件において触媒として VOCs_1 を使用した。5時間後、フェノールの変化率は 5%、フェニルメチルカーボネートへの選択性は 100 % であった。

実施例 10

実施例 9 と同じ条件のとて、モル比 $\text{DHC}/\text{Ph}/\text{Ti}(0\delta)_4 = 1/1/0.05$ において反応を行なつた。5時間後、フェノールの変化率は 21%、 PhMC への選択性は実質的に 100 % であった。

実施例 11

DHC のモル数よりも多めの量で存在するフェニルメチルカーボネートの存在下で $\text{DHC}/\text{Ph}/\text{Ti}(0\delta)_4 = 1/1/0.05$ である混合物について反応を行なつた。ヘキサン + $\text{DHC} + \text{メチルアセト酸}$ の混合物が揮発比 1.9/1.0 で蒸留され、蒸留により除去された量を補充するより前へキサン + DHC 混合物を連続的に添加した。反応温度は 135 °C であった。8時間後、フェノールの変化率は 5%、 PhMC への選択性は 78%、 DPHC への選択性は 22% であった。

実施例 12

温度 130 °C においてヘクサン + フェニルメチルカーボネート + $\text{Ti}(\text{C}-\text{M}\text{A}\text{D})_4 + 1/1/0.05$ である混合物を 5時間反応させた。変化率は 3.6%、パラ-メトキシフェニルカーボネートへの選択性は実質的に 100 % であった。

実施例 13

DHC のモル数よりも多めの量で存在するフェニルメチルカーボネートの存在下で $\text{DHC}/\text{Ph}/\text{Ti}(0\delta)_4 = 1/1/0.05$ である混合物について反応を行なつた。ヘキサン + $\text{DHC} + \text{メチルアセト酸}$ の混合物が揮発比 1.9/1.0 で蒸留され、蒸留により除去された量を補充するより前へキサン + DHC 混合物を連続的に添加した。反応温度は 135 °C であった。8時間後、フェノールの変化率は 4%、 PhMC への選択性は 78%、 DPHC への選択性は 22% であった。

実施例 14

温度 130 °C、 N_2 気流において断えずメチルアルコール + DHC 対称混合物を蒸留し、蒸留により除去された DHC を補充することにより反応を行なつた。モル比 $\text{DHC}/\text{Ph}/\text{Ti}(0\delta)_4$ は 3/1/0.5 であった。7時間後、フェノールの変化率は 5.5%、 PhMC への選択性は 95%、 DPHC への選択性は 5% であった。

4時間後、フェノールの変化率は 4.2%、 PhMC への選択性は 95% であった。

モル比 $\text{DHC}/\text{Ph}/\text{Ti}(0\delta)_4 = 1/1/0.05$ である。

実施例 16

モル比 $\text{DHC}/\text{Ph}/\text{Ti}(0\delta)_4 = 1/1/0.05$ の混合物を 130 °C において 8時間反応を行なつた。

パラ-メトキシフェノールの変化率は 4.9%、パラ-メトキシフェニルカーボネートへの選択性は 100 % であった。

実施例 17

分岐用ヘキサンを具備した丸み瓶数 8 本の蒸留塔を取付けた 250 mL のフラスコを使用し、その中に 145 mL において前記フタリルモリタ、ジフェニルカーボネートモリタおよびチタニウムアセタート 3.0 g を溶解した。連続的に蒸留スオルを溶解することにより 4 時間反応を行なつたのち、ジフェニルカーボネート 9.0 g (モル) およびフェニルメチルカーボネート 8.0 g (モル)、純選択性 95% 以上、醇酸フタリル変化率 95% が得られた。

実施例 18

温度 140 °C において前記と同じ装置に試験フルタル 7.1 g、ビスカルカーボキシル 8.0 g およびジメトキシシラン 1.0 g を充填した。試験フルタルを逐次的に蒸発しながら反応を 4 時間行なつたのも、ジカルボキシカルボキシル 8.0 g (モル) およびフルタルカルボキシルカルボキート 8.0 g が得られた。純度は 95% 以上であり、試験カルボキシカルボキートへの変換率は 97% であつた。

実験例 15

実験例 17 で使用したものと同じ装置において、試験フルタル 6.8 g、フルタルカルボキシルカルボキート 8.0 g、フルカルボキシルカルボキート 2.0 g およびアルキルカルボキシルカルボキート 1.0 g を温度 180 °C で光熱した。試験カルボキシカルボキートが断えず蒸発され、反応 4 時間後、原料の変換率は 99%、試験カルボキシカルボキートへの変換率は 98% であつた。

実験例 16

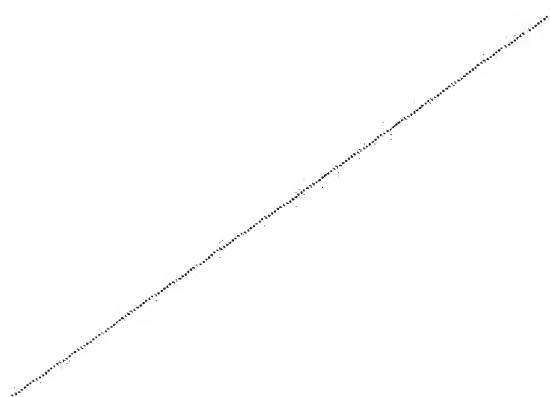
温度 140 °C においてビスカルボキシルカルボキシカルボキート 1.0 g およびカルボキシカルボキート 1.0 g を前記の装置に充填し、ついで試験カルボキシカルボキート 1.0 g を徐々に添加し、その間試験カルボキシカルボキートが断えず蒸発された。4 時間後、ビスカルボキシカルボキートへの変換率は 100% であつた。

本規定において反応系を被覆し、温度を 670 °C とした。

反応の間に蒸発されてくる試験カルボキシカルボキートをトラップで捕獲した。4 時間後、平均分子量 17,000、一般的な芳香族ポリ試験機と同じ構造の混合物が得られた。

実験例 23 および 24

上記実験例と同様の 3 つの反応を行なつた。使用した試験物の量および得られた結果は次の如くである。



番号 61-105032 例
で試験カルボキシカルボキート 1.0 g を徐々に加え、その間反応器から断えず試験カルボキシカルボキートが蒸発された。4 時間後、ビスカルボキシカルボキートのビスカルボキシカルボキシカルボキートへの変換率は 100% であつた。

実験例 25

温度 150 °C においてビスカルボキシカルボキシカルボキート 1.0 g およびアルキルカルボキシカルボキート 3.0 g を前記の装置に充填し、ついで試験カルボキシカルボキート 1.0 g を徐々に添加し、その間試験カルボキシカルボキートが断えず蒸発された。4 時間後、ビスカルボキシカルボキートへの変換率は 100% であつた。

実験例 26

分液ヘッドを真直したまま容積 30 ml の蒸留塔を取付けた容積 250 ml のフラスコにビスカルボキシカルボキシカルボキート 1.0 g およびジカルボキシカルボキート 2.0 g を充填した。混合物を 150 °C において 170 °C で加熱し、ついで試験カルボキシカルボキート 1.0 g を徐々に添加した。同時に生成した試験カルボキシカルボキートを除去した。反応

試験物	アルキルカルボキシカルボキート (g)	試験カルボキシカルボキート (g)	試験カルボキシカルボキートへの変換率 (%)
2.3	1.0	0.0	0.0
2.4	1.0	0.0	0.0

5. 送附書類の目録

① 本 明 現	1 頁	
② 附 申 請	1 頁	1982.1.16
③ 附 申 請	1 頁	1982.1.16
④ 送付書類現行	3 頁	
⑤ 送付書類本	2 頁	

6. 請記以外の発明者、特許権人または代理人

(1) 本 明 現

住所 イタリ-100-ラノボビア、イ-ングルンド3-35

氏名 ルーヴ、ロベルト

住所 イタリ-100-ラノボビア、イ-ングルンド3-35
ビア、ビアデナ-ム

氏名 ルチアーノ・ルーヴ

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16

1982.1.16